

*Novel and  
Inherent w/  
evidence*

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-053936**  
 (43)Date of publication of application : **26.02.1999**

(51)Int.CI. **H01B 1/12**  
**C08F 2/54**  
**C08K 3/00**  
**C08L 51/06**  
**H01M 10/40**

**39/972,158**

(21)Application number : **09-210850** (71)Applicant : **NEC CORP**  
 (22)Date of filing : **05.08.1997** (72)Inventor : **AMANO KIMISUKE**  
**YAGATA HIROSHI**  
**SAKAUCHI YUTAKA**

### (54) POLYMER ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY USING THE ELECTROLYTE

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrolyte in a solid state which superior in electrolyte holding property at a high temperature, in which a high ion conductivity and a superior dynamic strength are well-balanced by using a polyvinylidene fluoride compound, having a side chain introduced thereto by electron beam emission for the matrix polymer of a gel polymer electrolyte.

**SOLUTION:** Polyvinylidene fluoride powder is made coexistent with an acrylate compound, and a side chain is introduced thereto by irradiating with electron beam. The thus-introduced side chain of the polyvinylidene fluoride compound is introduced in a ratio of 3-40% to the repeating unit of vinylidene fluoride, and an electrolyte consisting of an ionic compound dissolved in a nonaqueous organic solvent is preferably controlled within a range of 30-85 wt.%. Thus, dynamic strength and electrolyte holding property up to a high temperature of about 100°C can be ensured, while enabling keeping high ion conductivity, eliminating the concern of fare of leakage from with the use of the electrolyte in a solid state, and a secondary battery can be made extremely small in thickness.

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] **05.08.1997**  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] **3013815**  
 [Date of registration] **17.12.1999**  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] Ion conductivity of this invention is high, and it is related with the polyelectrolyte of the solid state which is excellent in dynamic intensity. Furthermore, about the high solid-state rechargeable battery of power density, it is especially small large capacity, and is related with the high lithium or lithium ion solid-state rechargeable battery of safety.

[0002]

[Description of the Prior Art] Corresponding to the information age, multimedia technology progresses quickly, and highly-efficient-izing of an electronics product and portable-ization are called for strongly. The research and development of a new rechargeable battery which aim at a miniaturization, and large capacity and the formation of high-energy density were briskly done also about the rechargeable battery as the energy source, and the so-called rechargeable lithium-ion battery was commercialized early in the 1990s. A rechargeable lithium-ion battery uses for a negative electrode a carbon material with the property which carries out occlusion of a positive electrode and the lithium ion for a metallic oxide, has the structure where a negative electrode and a positive electrode are arranged on both sides of separator and the electrolytic solution, and is a rechargeable battery of high-energy density.

[0003] However, since the rechargeable lithium-ion battery is using the electrolytic solution, there is concern of a liquid spill and the technical problem is left behind to safety. Moreover, in order to prevent a liquid spill, the metal can had to be used for sheathing, and a miniaturization and thin-shape-izing were difficult.

[0004] Armand and others (USP 4,303,748; 1981) had proposed early application of the solid electrolyte which dissolved alkali metal or alkaline earth metal to polyalkylene oxide instead of the electrolytic solution. However, the solid electrolyte which consists of a polyethylene oxide which is usual polyalkylene oxide, or polypropylene oxide not only does not have enough ion conductivity, but contact resistance with a positive electrode and a negative electrode is very high, and it is not yet adopted (2184 40 K Murata, Electrochimica Acta., Vol. No. 13-14, pp2177- 1995).

[0005] In order to solve these problems, various efforts were made until now. Mizokuchi and others has proposed the ion conductivity solid object constituent (JP,61-23945,B and 61-23947 each official report) which consists of an organic solvent which has the solubility which was excellent to a with a specific inductive capacity of four or more organic high molecular compound and its organic compound. This kind of ionic conductor is called gel electrolyte, and since it is a solid state, it may be mixed up by the conventional solid electrolyte and it may only be called solid electrolyte.

[0006] In a gel electrolyte, the outstanding dynamic intensity is maintained with the high molecular compound used as a matrix, and high ion conductivity is considered to be attained by the solution portion included by the high molecular compound on molecule level. In this case, the materials design of the high molecular compound used as a matrix is important.

[0007] The proposal of Mizokuchi and others is accepted widely now, and improves variously. The macromolecule gel electrolyte (USP 5,296,318; 1995) into which the non-drainage system electrolytic solution which dissolved lithium salt in the copolymer of a fluoride vinylidene and 8 - 25% of the weight of hexafluoropropylene was infiltrated by Gozdz and others is proposed. By controlling the content of the hexafluoropropylene in a copolymer, it is said that reservation of high ion conductivity and dynamic intensity is attained with sufficient balance.

[0008] Moreover, in order to secure both [ outstanding ] high conductivity and dynamic intensity, the macromolecule gel electrolyte (USP 4,830,939; 1989) which distributed the solution of a polar high organic solvent and an alkali-metal salt at the high-boiling point by Lee and others on the bridge formation object of the alkylene oxide of the low molecular weight which has an acrylate end group or an acrylate side chain is proposed.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Electrolytic ion conductivity not only improves by leaps and bounds, but by use of a macromolecule gel electrolyte, an electrolyte and inter-electrode contact resistance are also reduced greatly, and the near thing put in practical use completely in the future is expected. However, some big technical problems are still left behind. Although ion conductivity high about 1 figure is realized compared with the ion conductivity solid object constituent of Mizokuchi and others and the macromolecule gel electrolyte (USP 5,296,318; 1995) which consists of a copolymer of the fluoride vinylidene and hexafluoropropylene which Gozdz and others proposed, and a non-drainage system electrolytic solution which dissolved lithium salt is excellent also in processability and dynamic intensity, its electrolytic-solution retentivity in an elevated temperature is not necessarily enough.

[0010] Although it is necessary to infiltrate a lot of possible electrolytic solutions into a macromolecule gel electrolyte in order to secure high ion conductivity, there is a possibility that the liquid spill in an elevated temperature may occur in this case, and the merit which uses a macromolecule gel electrolyte will fade. On the other hand, the bridge formation object of alkylene oxide cannot dynamic necessarily be said to be enough, and is faced performing crosslinking reaction, since electron beam irradiation and UV irradiation are performed to the macromolecule precursor used as the matrix containing an electrolytic solution, side reaction occurs, and various troubles are practical still left behind.

[0011] The place which this invention is made in order to cancel many above-mentioned troubles, and is made into the purpose is to offer the outstanding rechargeable battery which uses this electrolyte for the polyelectrolyte row which can obtain the electrolyte of the solid state which reservation of the balance of both high ion conductivity and the outstanding dynamic intensity is well attained appropriately, and is excellent in the electrolytic-solution retentivity in an elevated temperature by the simple method.

[0012]

[Means for Solving the Problem] It succeeded in obtaining the gel polyelectrolyte of the solid state which reservation of both dynamic intensity which was excellent with high ion conductivity with electron beam irradiation by using the polyvinylidene-fluoride compound which introduced the suitable side chain for the matrix macromolecule of a gel polyelectrolyte as a result of repeating examination wholeheartedly is not only attained with sufficient balance, but is excellent in the electrolytic-solution retentivity in an elevated temperature that this invention persons should solve the above-mentioned technical problem. By applying this technology, the fact which can solve the above-mentioned technical problem effectively is found out, and it came to complete this invention.

[0013] this invention is the polyelectrolyte of the solid state characterized by the bird clapper from the electrolytic solution which dissolved the polyvinylidene-fluoride compound with which the side chain was introduced by electron beam irradiation, and the ionicity compound included by it in the non-drainage system organic solvent.

[0014] Although especially the compound used as the side chain introduced by the electron beam irradiation of this invention is not limited, a compound including an ethylene nature unsaturated bond can be used for it. Among those, use of aliphatic acrylate, especially a fluorine system aliphatic acrylate compound is desirable. Fluorine system aliphatic acrylate is considered that compatibility with a polyvinylidene-fluoride compound is good, therefore graft-ization by electron beam irradiation progresses uniformly.

[0015] As an example of an aliphatic acrylate compound, alicyclic acrylate compounds, such as alkylene oxide acrylate compounds, such as alkylene acrylate compounds, such as isoamyl acrylate, laurylacrylate, and stearylacrylate, ethoxy diethylene-glycol acrylate, methoxy triethylene-glycol acrylate, and methoxy dipropylene-glycol acrylate, or cyclohexyl acrylate, isobornyl acrylate, and tricyclo {5.2.1.02.6} deca nil acrylate, are mentioned.

[0016] As an example of a fluorine system aliphatic acrylate compound, truffe RUORO ethyl acrylate, tetrafluoropropylacrylate, octafluoropentyl acrylate, etc. are mentioned. These compounds can also be introduced not only as one kind but as a two or more kind side chain.

[0017] The polyelectrolyte of this invention is a polyelectrolyte of the solid state into which the side chain of a polyvinylidene-fluoride compound is introduced 3 to 40% to a fluoride vinylidene repeat unit. although based also on the kind of side chain to introduce -- bulk, such as tricyclo {5.2.1.02.6} deca nil acrylate, -- in the case of a high compound, the rate of introduction of a side chain is good before and behind 5 - 10%, and, in the case of comparatively small compounds, such as truffe RUORO ethyl acrylate, the rate of introduction of a side chain has desirable 8 - 20% order Generally, by 3 - 40% of within the limits, it excels in membrane formation processability, and the polyelectrolyte of high conductivity is obtained.

[0018] this invention is the polyelectrolyte of the solid state whose electrolytic solution which dissolved the ionicity compound in the non-drainage system organic solvent is 30 - 85 % of the weight in the polyelectrolyte of the aforementioned solid state. At 30 or less % of the weight, ion conductivity of the electrolytic solution falls to 10 to 5 or less S/cm quickly and is not practical. Moreover, although ion conductivity has the electrolytic solution as high as 10-3 - 10-2 S/cm in 85 % of the weight or more, since there is a possibility not only dynamic intensity falls, but that the electrolytic solution may ooze in an elevated temperature, it is not practical too.

[0019] Although especially the ionicity compound used for this invention is not limited, it is expressed with general formula M+X- and M+ on the thing and twist concrete target which are chosen from Li+, Na+, or K+ It is chosen out of LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C, or Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C.

[0020] Although especially the non-drainage system compound used for this invention is not limited, a carbonate solvent, an amides (propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, etc.) solvent, lactone (N-methyl formamide, N-ethyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N-ethyl acetamide, N-methyl pyrrolidone, etc.) solvents (gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, delta-valerolactone, etc.), an ether solvent, a nitril solvent, etc. are usually used.

[0021] Among those, it is desirable that they are especially ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, and gamma-butyrolactone. In order to use these solvents effectively, a mixed solvent with other hypoviscosity solvents is also often used.

[0022] The polyvinylidene-fluoride compound with which a side chain is introduced by the electron beam irradiation of this invention can be obtained by the method learned conventionally (electron ray processing for Yoshinori Sakamoto and business, the new macromolecule library 27, Macromolecule Publication Meeting, p98-101). The powder of a polyvinylidene-fluoride compound and the acrylate compound can be made to be able to live together, and a side chain can be introduced by carrying out electron beam irradiation. Moreover, after carrying out electron beam irradiation to polyvinylidene-fluoride compound powder, a

side chain can also be introduced by making an acrylate compound contact. It is desirable to perform irradiation of an electron ray in a vacuum or inert gas as much as possible, in order to prevent side reaction. Moreover, although especially the irradiation intensity of an electron ray is not limited but introduction of a side chain should just progress smoothly, since disassembly of a polyvinylidene-fluoride compound is suppressed as much as possible by minimum, it is desirable that electron-beam-irradiation dosage is 5 - 15Mrad.

[0023] The polyelectrolyte of the solid state of this invention can be formed by various methods. Although the polyvinylidene-fluoride compound is refractory in ordinary temperature to the usual low-boiling point organic solvent, since the side chain is introduced, the polyvinylidene-fluoride compound of this invention dissolves in various low-boiling point organic solvents. Therefore, in 5-30 degrees C near a room temperature, it becomes possible to prepare a uniform solution from the electrolytic solution which dissolved the polyvinylidene-fluoride compound of this invention used as a matrix, and the ionicity compound, and the low-boiling point organic solvent which dissolves the aforementioned polyvinylidene-fluoride compound. Thus, the polyelectrolyte thin film of a uniform and tough solid state can be obtained by casting from the prepared solution and removing a low-boiling point solvent.

[0024] Moreover, after heating the mixture which consists of the electrolytic solution which dissolved the polyvinylidene-fluoride compound and ionicity compound of this invention until it becomes a uniform solution, the thin film of a polyelectrolyte can also be formed by the method of a hotpress. Furthermore, the thin film of the polyvinylidene-fluoride compound of this invention is beforehand made into a thin film by the method usually learned, and since the electrolytic solution which dissolved the ionicity compound is infiltrated after that, the thin film of a polyelectrolyte can also be formed.

[0025] this invention is a rechargeable battery with which an electrolyte is characterized by being the polyelectrolyte of the solid state of the aforementioned this invention in a positive electrode, an electrolyte, and the rechargeable battery that consists of negative electrodes. Furthermore, this invention consists of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> whose positive active material is a metallic oxide, and LiCoO<sub>2</sub> or LiNiO<sub>2</sub>, and a negative-electrode active material is a lithium metal, the lithium which consists of material to which the occlusion of the lithium ion can be carried out, or a rechargeable lithium-ion battery.

[0026] The lithium of such this invention of composition or a rechargeable lithium-ion battery is a solid state, and since the ion conductive polymer of high conductivity is used for an electrolyte, they is small and large capacity, and it can offer the energy source of high safety.

[0027] Especially the positive active material of this invention is not limited. besides the above-mentioned metallic oxide A polypyrrole derivative, Conductive polymers, such as the poly aniline derivative, the poly thiophene derivative, and a poly para-phenylene derivative, or the disulfide compound (R -- an aliphatic machine --) expressed with a general formula (R (S) m) n An aromatic machine and S are [ one or more positive numbers and n of sulfur and m ] two or more positive numbers. For example, a dithio glycol, 2, 5-dimercapto - 1, 3, 4-thiadiazole, S-triazine-2,4,6-trithiol, 7-methyl - 2, 6, and 8-trimercapto pudding etc. can be used.

[0028] Moreover, what especially the negative-electrode active material of this invention is not limited, either, but is known conventionally can be used. For example, the amorphous carbon which heat-treats crystalline-substance carbon like the graphitized carbon which heat-treats a natural graphite, and coal and a petroleum pitch at an elevated temperature, and is obtained as a material which can carry out occlusion of the lithium ion or a petroleum pitch coke, coal pitch coke, and acenaphthylene pitch coke, and is obtained can be illustrated.

[0029] The positive-electrode layer of this invention can be mixed with a suitable binder, and can form a positive active material. In order to secure the electronic-conduction nature of a positive-active-material layer, you may add an electric conduction adjuvant like suitable nature particles of carbon, such as acetylene black. Moreover, you may add conductive polymer, such as the poly aniline derivative, a polypyrrole derivative, and the poly thiophene derivative.

[0030] furthermore, the conventional ion conductive polymer electrolyte in order to secure the ion conductivity of a positive-active-material layer -- you may compound the ion conductive polymer electrolyte of the solid state of the aforementioned this invention preferably

[0031] After fully distributing the electrolytic solution which dissolved the positive active material, the polyvinylidene-fluoride compound of this invention, and the ionicity compound, and an electric conduction adjuvant to a suitable solvent and coating on a positive-electrode charge collector, the positive electrode in this invention evaporates a solvent, and can be formed. Thin films, such as stainless steel known conventionally, copper, nickel, and aluminum, a cancellous object, or the sheet of other configurations can be used for a positive-electrode charge collector.

[0032] The negative-electrode active material layer of this invention and a negative electrode can be formed by the aforementioned positive-active-material layer and the same method as a positive electrode.

[0033] The rechargeable battery of this invention consists of usual methods. After forming the electrolyte thin film of a solid state beforehand, things can perform arranging between positive/negative poles and constituting a rechargeable battery. Moreover, after coating on a positive-active-material layer or a negative-electrode active material layer with the solid electrolyte of this invention of predetermined thickness for convenience' sake, a positive/negative pole can also be arranged and constituted so that this may be inserted.

[0034] It is not limited especially as a gestalt of the lithium secondary battery of this invention, and mounting to cylindrical, a coin type, a gum type, and a flat type rechargeable battery is possible.

[0035]

[Function] this invention is a polyelectrolyte characterized by the bird clapper from the electrolytic solution which dissolved the polyvinylidene-fluoride compound with which the side chain was introduced by electron beam irradiation, and the ionicity

compound included by it in the non-drainage system organic solvent.

[0036] It is the most important feature of this invention that introduction of various side chains which carried out the molecular design to the polyvinylidene-fluoride compound by electron beam irradiation can be performed easily. Thus, in addition to the dynamic intensity which was excellent in practical use level, and the high ion conductivity of 1.0 or more mS/cm of practical use level being realized, the electrolyte of a solid state using the polyvinylidene-fluoride compound obtained can be dealt with by the low-boiling point organic solvent, and is excellent also in processability, and the full-scale application as an electrolyte of a rechargeable battery can expect it very much from now on.

[0037] Moreover, it became possible to also secure the dynamic intensity and electrolytic-solution retentivity to the elevated temperature near 100 degree C, maintaining high ion conductivity, when the electrolytic solution by which the ionicity compound was dissolved in the non-drainage system organic solvent is controlled by 30 - 85% of the weight of the range, that the side chain of a polyvinylidene-fluoride compound is introduced 3 to 40% to the repeat unit of a fluoride vinylidene, and.

[0038] Since the rechargeable battery using the electrolyte of the solid state of this invention has electrolytic high ion conductivity, the rechargeable battery of the high power of the almost same level as the rechargeable battery using the conventional electrolytic solution is realizable. Moreover, since there are no worries about a liquid spill, safety is high and possible also for thin-shape[ super-]izing.

[0039] As mentioned above, the polyelectrolyte of the solid state of this invention has high ion conductivity, and it excels in dynamic intensity, and handling is easy, and since it excels also in processability, it is small and large capacity, and high power, and contributes to realization of a solid-state type rechargeable battery [ of high safety ] especially lithium, or lithium ion solid-state type rechargeable battery greatly.

[0040]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained concretely. The examples 1-3 of this invention show the polyvinylidene-fluoride compound with which a side chain is introduced by electron beam irradiation, and the method by which a side chain is introduced. Moreover, examples 4-8 and the examples 1-4 of comparison illustrate the electrolyte which does not suit the electrolyte and this invention of a solid state of this invention, and examples 9-11 and the example 5 of comparison illustrate the rechargeable battery which used the rechargeable battery and the conventional solution of this invention.

[0041] Iwasaki Electric TYPE:CB250/15 / 180LEB equipment was used for the electron beam irradiation for introducing the side chain of a polyvinylidene-fluoride compound. Acceleration voltage was 160keV(s). Electron beam irradiation was performed into a room temperature and nitrogen-gas-atmosphere mind.

[0042] Each of manufacture of the thin film of a solid-state electrolyte and measurement of the ion conductivity was performed in the glove box of argon gas atmosphere. Measurement of ion conductivity was performed as follows.

[0043] First, after forming the electrolyte thin film of the solid state of predetermined thickness, it started in the predetermined size. This electrolyte thin film was inserted by the platinum blocking electrode of two sheets which made the front face pure beforehand, and it pulled out from the platinum electrode, the lead was connected to the electrochemical workstation (CH Instruments, Model-1604), and it measured in the room temperature. The test-frequency range was 0.1Hz - 100kHz, and applied voltage was 0.1V.

[0044] It was current of 0.2C from charge first, it charged until the cell voltage was set to 4.5V, and the charge and discharge test discharged after 30min quiescent time until the cell voltage was set to 2.0V with this current density. Hereafter, the repeat of charge and discharge was performed and the cell property was evaluated. repeat charge-and-discharge property measurement of a cell -- the Hokuto Denko Corp. make -- HJ-201 were used

[0045]

[Example] Hereafter, although an example explains the detail of this invention, this invention is not limited to these examples.

[0046] After [example 1] average molecular weight carried out 24hrs extraction of the polyvinylidene-fluoride compound of about 35x10<sup>3</sup> in ethanol, it dried under reduced pressure. Thus, after carrying out electron ray 5Mrad irradiation of the 10.0g of the refined polyvinylidene-fluoride compounds at a room temperature and forming the active spot, 15, 30, 50, or the 20g tetrahydrofurfuryl acrylate currently held at 70 degrees C was made to contact.

[0047] Thus, after carrying out predetermined-time neglect of the obtained polyvinylidene-fluoride compound and the mixture of tetrahydrofurfuryl acrylate and carrying out 24hrs extraction by the mixed solution of water and ethanol (a volume ratio is 1:1), it dried under reduced pressure. The rate of introduction of a side chain was computed from the weight ratio of a polyvinylidene-fluoride compound before and after introducing a side chain.

[0048] In 15 degrees C, the relation between the rate of introduction of a side chain and polymerization time is shown in drawing 1. At 15 degrees C, it turns out after about 60 min(s) that the polymerization is completed mostly. The relation between the rate of side-chain introduction after 60min polymerization and polymerization temperature is shown in drawing 2. From drawing 1 and drawing 2, by controlling polymerization time and polymerization temperature shows that control of the rate of introduction of the side chain to a polyvinylidene-fluoride compound is possible.

[0049] In the [example 2] example 1, hexafluoro propyl methacrylate was used instead of tetrahydrofurfuryl acrylate. The exposure of an electron ray was set to 5, 7, and 10Mrad(s). Polymerization temperature set 30 degrees C and polymerization time to 60min(s). Others were performed by the same method as an example 1. Change of the rate of introduction of a side chain is shown in drawing 3 to various electron-beam-irradiation dosage. In view of drawing 3, by controlling electron-beam-irradiation dosage shows that it is possible to control easily the rate of introduction of the side chain to a polyvinylidene fluoride.

[0050] In the [example 3] example 1, tetrahydrofurfuryl acrylate was mixed with the polyvinylidene-fluoride compound so that the repeat unit of a polyvinylidene-fluoride compound and the ratio of tetrahydrofurfuryl acrylate might be set to about 10:1. It

considered as the uniform solution, having prepared 13.7% of the weight of the solution of the dimethylformamide of the aforementioned mixture, and carrying out 24hrs churning in a room temperature, in order to make it mixture become uniform. Then, it dried enough under reduced pressure and a polyvinylidene-fluoride compound and the uniform mixture of tetrahydrofurfuryl acrylate were obtained. After irradiating the electron ray of 5Mrad(s), as for 30 degrees C and polymerization time, polymerization temperature set this mixture to 60min(s). Others were performed by the same method as an example 1. The rate of introduction of a side chain was 6.7%.

[0051] In the [example 4] example 1, polymerization temperature used the polyvinylidene-fluoride compound with which 15 degrees C and polymerization time were obtained on the polymerization conditions of 60min(s) and whose rate of side-chain introduction is about 7%. Usually, although the polyvinylidene-fluoride compound is refractory to a low-boiling point organic solvent in a room temperature, since the side chain is introduced, the polyvinylidene-fluoride compound of this invention is meltable to general-purpose organic solvents, such as ketones and halogens. For example, in the soluble examination, the polyvinylidene-fluoride compound of this example of the solubility to a tetrahydrofuran was 17.5g. This polyvinylidene-fluoride compound, LiPF<sub>6</sub>, propylene carbonate, and a tetrahydrofuran are mixed by the weight ratio of 5:1.5:10:50, and agitating with a magnetic stirrer, it applied about 12 hrses and was made to dissolve.

[0052] Thus, after casting the obtained solution on the stainless steel board which made the front face pure beforehand, 30min neglect was carried out into argon gas atmosphere at the pan, and the tough polyelectrolyte thin film in which independence nature has thickness by 97 micrometers was obtained by evaporating a tetrahydrofuran. This polyelectrolyte thin film was started in the predetermined configuration, and it was used for ion conductivity measurement and the assembly of a rechargeable battery.

[0053] In the [example 5] example 4, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N was used instead of LiPF<sub>6</sub> of lithium salt. A polyvinylidene-fluoride compound, Li(CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, propylene carbonate, and the weight ratio of a tetrahydrofuran were 5:2.2:10:50. Others produced the thin film of a polyelectrolyte by the same method as an example 4. The thickness of the obtained polyelectrolyte thin film was 86 micrometers.

[0054] In the [example 6] example 4, gamma-butyrolactone was used instead of the propylene carbonate of a non-drainage system organic solvent. Others produced the thin film of a polyelectrolyte by the same method as an example 4. The thickness of the obtained polyelectrolyte thin film was 101 micrometers.

[0055] In the [example 7] example 4, a polyvinylidene-fluoride compound, LiPF<sub>6</sub>, propylene carbonate, and the weight ratio of a tetrahydrofuran were set to 10:1.5:10:80. Others produced the thin film of a polyelectrolyte by the same method as an example 4. The thickness of the obtained polyelectrolyte thin film was 91 micrometers.

[0056] In the [example 1 of comparison] example 1, the polyvinylidene-fluoride compound which was obtained by carrying out 20min polymerization at 15 degrees C and whose rate of side-chain introduction is 1.5% was used. In the soluble examination, the polyvinylidene-fluoride compound of this example of comparison had the small solubility to the general-purpose organic solvent. For example, the solubility to a tetrahydrofuran was 2.4g. Therefore, film production by the low-boiling point solvent was difficult.

[0057] In the [example 2 of comparison] example 1, the polyvinylidene-fluoride compound which was obtained by carrying out 60min polymerization at 50 degrees C and whose rate of side-chain introduction is 51% was used. Others produced the thin film of a polyelectrolyte by the same method as an example 4. The thickness of the obtained polyelectrolyte thin film was 87 micrometers.

[0058] In the [example 3 of comparison] example 4, a polyvinylidene-fluoride compound, LiPF<sub>6</sub>, propylene carbonate, and the weight ratio of a tetrahydrofuran were set to 20:0.7:5:150. Others produced the thin film of a polyelectrolyte by the same method as an example 4. The thickness of the obtained polyelectrolyte thin film was 126 micrometers.

[0059] In the [example 4 of comparison] example 4, a polyvinylidene-fluoride compound, LiPF<sub>6</sub>, propylene carbonate, and the weight ratio of a tetrahydrofuran were set to 10:10:90:80. Others produced the thin film of a polyelectrolyte by the same method as an example 4. However, also in the room temperature, after evaporating a tetrahydrofuran, although the film with independence nature was obtained, since there were many amounts of propylene carbonate, the solution of a minute amount was seen on the front face.

[0060] In the [example 8] example 2, the polyvinylidene-fluoride compound with which the amount of electron beam irradiation was obtained by 7Mrad(s) and whose rate of side-chain introduction is about 7.6% was used. In the soluble examination, the polyvinylidene-fluoride compound of this example of the solubility to a tetrahydrofuran was 21.1g. This polyvinylidene-fluoride compound, LiPF<sub>6</sub>, propylene carbonate, and a tetrahydrofuran are mixed by the weight ratio of 5:1.5:10:50, and agitating with a magnetic stirrer, it applied about 20 hrses and was made to dissolve. Others are the same methods as an example 4, and produced the thin film of a polyelectrolyte. The thickness of the obtained polyelectrolyte thin film was 71 micrometers.

[0061] The ion conductivity of the polyelectrolyte thin film of examples 4-8 and the examples 2-3 of comparison is collectively shown in Table 1. Table 1 shows that the polyelectrolyte thin film obtained by this invention shows the sufficiently high ion conductivity of practical use level.

[0062]

(表1) 本発明の固体状態の高分子電解質のイオン導電率

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例2	比較例3
イオン導電率(mS/cm)	1.3	1.5	1.1	0.33	1.5	$7.1 \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-3}$

It is the schematic diagram showing the rechargeable battery of the example which applied the polyelectrolyte of this invention in the thin shape polymer rechargeable lithium-ion battery with which [example 9] drawing 4 used the polyelectrolyte for the metallic oxide and the electrolyte, and used lithium ion occlusion carbonaceous material for the negative electrode at the positive active material.

[0063] The cell of this example has the structure where the laminating of the positive-active-material layer formed on one field of a positive-electrode charge collector and the negative-electrode active material layer formed on one field of a negative-electrode charge collector was carried out through the polyelectrolyte layer. This polymer rechargeable lithium-ion battery was manufactured as follows.

[0064] The uniform solution was produced for the polyvinylidene-fluoride compound of an example 1, LiPF<sub>6</sub>, propylene carbonate, and the tetrahydrofuran with the mixing ratio of 10:1.5:10:100. And after adding the kneading object (a weight ratio is 92:8) of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and acetylene black to this mixed solution, this was agitated and mixture was made. In addition, the weight ratio of a kneading object and a polyvinylidene-fluoride compound made the rate with the solution which contains the kneading object and polyvinylidene-fluoride compound of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and acetylene black here the rate set to 90:10.

[0065] Next, after carrying out volatilization removal only of the tetrahydrofuran from this mixture, the positive-active-material layer with a thickness of 120 micrometers which fabricates this in the shape of a sheet by the roll press, cuts in a suitable size, and has the capacity of about 25 mAh(s) was made. Next, this was stuck on a part for the center section of one field of the positive-electrode charge collector which consists of a stainless steel foil with a thickness of 20 micrometers. In addition, since the positive-active-material layer which carried out in this way and was created had adhesiveness, even if it did not use a binder, it was able to be stuck on the positive-electrode charge collector.

[0066] After mixing the kneading object of the powder petroleum coke of the weight ratio 20:1, and acetylene black to the electrolytic solution containing the polyvinylidene-fluoride compound used on the other hand when forming the aforementioned positive-active-material layer, this was agitated to it and mixture was made to it. In addition, the weight ratio of a kneading object and a polyvinylidene-fluoride compound made the rate of the kneading object of powder petroleum coke and acetylene black, and a polyvinylidene-fluoride compound the rate set to 95:5 here.

[0067] Next, after carrying out volatilization removal only of the tetrahydrofuran from this mixture, the negative-electrode active material layer with a thickness of 150 micrometers which fabricates this in the shape of a sheet by the roll press, cuts in the same size as a positive-active-material layer, and has the capacity of about 25 mAh(s) was made. Next, the negative-electrode active material layer was stuck on the stainless steel foil of a negative-electrode charge collector by the same method as a positive electrode.

[0068] Next, after carrying the heating sticking-by-pressure type hot melt on the periphery section of a positive-electrode charge collector, the negative-electrode charge collector which formed the negative-electrode active material layer so that the polyelectrolyte layer of this invention example 4 might be pinched was set. And by heating, the hot melt was completely connected to the periphery section of a charge collector, and the polymer rechargeable lithium-ion battery was completed. Thus, the electric discharge property of the produced rechargeable battery is shown in drawing 5, and a charge-and-discharge property is shown in drawing 6.

[0069] In the [example 10] example 9, LiCoO<sub>2</sub> was used instead of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> of a positive active material. Others assembled the polymer rechargeable lithium-ion battery by the same method as an example 9. Thus, the electric discharge property of the produced rechargeable battery is shown in drawing 7, and a charge-and-discharge property is shown in drawing 8.

[0070] In the [example 11] example 9, the electrolyte thin film of a solid state used the polyelectrolyte thin film of an example 8. Others assembled the polymer rechargeable lithium-ion battery by the same method as an example 9. Thus, as a result of evaluating the charge-and-discharge property of the produced rechargeable battery, the almost same good property as an example 9 was acquired.

[0071] [Example 5 of comparison] drawing 9 is the \*\*\*\*\* type view showing the coin type rechargeable lithium-ion battery using a usual electrolytic solution and usual separator. The positive-active-material layer and the negative-electrode active material layer used the same thing as an example 9. This coin type rechargeable lithium-ion battery was manufactured as follows. First, the positive-active-material film was laid on the positive-electrode charge collector which consists of a stainless steel network with a thickness of 20 micrometers by which spot welding was carried out into the positive-electrode can. And the annular gasket made from the polypropylene of the periphery edge of a positive-electrode can was laid. Next, on the negative-electrode charge collector which consists of a stainless steel network by which spot welding was carried out into the negative-electrode can, the negative-electrode active material film cut to disc-like [ of the same path as a positive electrode ] was laid, and it stuck by pressure and equipped with it.

[0072] Next, on the positive-active-material layer, 0.05ml of electrolytic solutions prepared so that propylene carbonate, dimethyl carbonate, and the weight ratio of LiPF<sub>6</sub> might be set to 10:10:3 was dropped. After covering calmly the separator which consists of a nonwoven fabric of a propylene and dropping 0.05ml of electrolytic solutions further upwards so that the front face of a positive-active-material layer may moreover be worn completely, the negative-electrode can was laid on the electrolyte layer so that the electrolyte layer containing separator might be pinched. And the positive-electrode can and the negative-electrode can were piled up through the annular gasket, and the coin type rechargeable lithium-ion battery was completed for the periphery section of both cans in total. Thus, a charge-and-discharge property is shown in drawing 5 again at drawing 6 [ property / electric discharge / of the produced rechargeable battery / the rechargeable battery of this invention of an example 4 ].

[0073] The result of examples 9-11 and the example 5 of comparison shows that the cell performance equivalent to the rechargeable battery which used the conventional solution is obtained, in spite of using the electrolyte of a solid state for the rechargeable battery by this invention.

[0074]

[Effect of the Invention] this invention is a polyelectrolyte of a solid state which consists of the electrolytic solution which dissolved the polyvinylidene-fluoride compound with which the side chain was introduced by electron beam irradiation, and the ionicity compound included by it in the non-drainage system organic solvent. According to this invention, since the kind of side chain and the rate of introduction are easily controllable, the thin film of a polyelectrolyte which was excellent in both ion conductivity and dynamic intensity is obtained. Moreover, it is also possible to introduce two or more kinds of side chains which have a different function, and the molecular design according to the military requirement is easy.

[0075] Moreover, this invention is the rechargeable battery which used the aforementioned polyelectrolyte especially a lithium, or a rechargeable lithium-ion battery. Since the polyelectrolyte of this invention has high conductivity, the rechargeable battery which used the conventional electrolytic solution, and the rechargeable battery which has the almost same outstanding property are obtained.

[0076] Since its safety is high, and it does not have worries about a liquid spill, since the polyelectrolyte of this invention is a solid state, and sheathing can be done simply, remarkable effects, like thin-shape[ super-]-izing and small large capacity-ization are attained are done so.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-53936

(43)公開日 平成11年(1999)2月26日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 01 B 1/12  
C 08 F 2/54  
C 08 K 3/00  
C 08 L 51/06  
H 01 M 10/40

識別記号

F I  
H 01 B 1/12  
C 08 F 2/54  
C 08 K 3/00  
C 08 L 51/06  
H 01 M 10/40

Z

B

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-210850

(22)出願日 平成9年(1997)8月5日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 天野 公輔

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 屋ヶ田 弘志

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72)発明者 坂内 裕

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

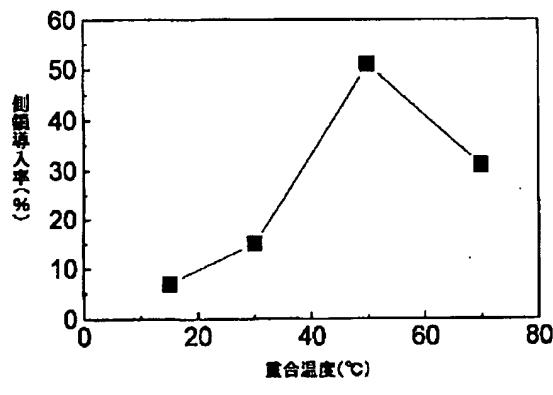
(74)代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54)【発明の名称】 高分子電解質および該電解質を用いる二次電池

(57)【要約】

【課題】 高イオン導電性と優れた力学的強度の両方の確保がバランスよく達成され、高温での液保持性にも優れる高分子電解質を簡単な方法で得ることのできる高分子電解質および該電解質を用いる二次電池の提供。

【解決手段】 電子線照射により側鎖が導入されたポリフッ化ビニリデン化合物と、それに含まれるイオン性化合物を非水系有機溶媒に溶解した電解液からなることを特徴とする固体状態の高分子電解質、ならびに該電解質を用いる、正極、電解質、および負極から構成される二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子線照射により側鎖が導入されたポリフッ化ビニリデン化合物、および該化合物に包含される、イオン性化合物を非水系有機溶媒に溶解した電解液、からなることを特徴とする固体状態の高分子電解質。

【請求項2】 前記ポリフッ化ビニリデン化合物の側鎖が、電子線照射により開始されるポリフッ化ビニリデン化合物と脂肪族アクリレートとのラジカル反応により導入されてなることを特徴とする、請求項1記載の高分子電解質。

【請求項3】 前記脂肪族アクリレートが、フッ素系脂肪族アクリレートであることを特徴とする、請求項2記載の高分子電解質。

【請求項4】 前記ポリフッ化ビニリデン化合物の側鎖が、フッ化ビニリデン繰り返し単位に対し3ないし40%の範囲導入されてなることを特徴とする、請求項1ないし3のいずれかに記載の高分子電解質。

【請求項5】 前記イオン性化合物を非水系有機溶媒に溶解した電解液の濃度が、前記ポリフッ化ビニリデン化合物に対し30ないし85重量%の範囲であることを特徴とする、請求項1ないし4のいずれかに記載の固体状態の高分子電解質。

【請求項6】 前記イオン性化合物が、一般式 $M^+ X^-$ で表され、 $M^+$ は $Li^+$ 、 $Na^+$ 、および $K^+$ からなる群より選ばれる一種であることを特徴とする、請求項1ないし5のいずれかに記載の高分子電解質。

【請求項7】 前記イオン性化合物が、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ 、 $Li(CF_3SO_2)_3C$ 、および $Li(C_2F_5SO_2)_3C$ からなる群より選ばれる一種であることを特徴とする、請求項6記載の高分子電解質。

【請求項8】 前記非水系有機溶媒が、エチレンカーポネット、プロピレンカーポネット、ジエチルカーポネット、メチルエチルカーポネット、およびアーブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする、請求項1ないし7のいずれかに記載の高分子電解質。

【請求項9】 正極、電解質、および負極から構成される二次電池において、該電解質が、請求項1ないし8のいずれかに記載の固体状態の高分子電解質であることを特徴とする二次電池。

【請求項10】 リチウム系またはリチウムイオン系の二次電池において、前記正極の活性物質が金属酸化物である $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、または $LiNiO_2$ からなり、且つ前記負極の活性物質がリチウム金属、またはリチウムイオンを吸蔵できる材料からなることを特徴とする、請求項9記載の二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はイオン導電率が高く、且つ力学的強度に優れる固体状態の高分子電解質に関する。さらには、出力密度の高い固体二次電池に関し、特に小型大容量で且つ安全性の高いリチウム、またはリチウムイオン固体二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】情報化時代に対応してマルチメディア技術が急速に進展し、エレクトロニクス製品の高性能化、10 ポータブル化が強く求められている。そのエネルギー源としての二次電池に関しても、小型化、大容量・高エネルギー密度化を目指す新しい二次電池の研究・開発が盛んに行われ、1990年代のはじめに、いわゆるリチウムイオン二次電池が商品化された。リチウムイオン二次電池は、金属酸化物を正極、リチウムイオンを吸蔵する性質をもつ炭素材を負極に用い、セパレータと電解液を挟んで負極と正極が配置される構造を有しており、高エネルギー密度の二次電池である。

【0003】しかしながら、リチウムイオン二次電池は20 電解液を使用しているため、液漏れの懸念があり、安全性に課題が残されている。また、液漏れを防ぐために外装に金属缶を使用しなければならず、小型化、薄型化が困難であった。

【0004】Armand(USP 4,303,748;1981)らは、電解液の代わりにポリアルキレンオキサイドにアルカリ金属、またはアルカリ土類金属を固溶した固体電解質の適用を早くから提案していた。しかしながら、通常のポリアルキレンオキサイドであるポリエチレンオキサイド、またはポリプロピレンオキサイド等からなる固体電解質は、30 イオン導電率が十分でないのみならず、正極、および負極との接触抵抗が極めて高く、いまだ採用されていない(K.Murata, Electrochimica Acta., Vol. 40, No. 13-14, pp2 177-2184, 1995)。

【0005】これらの問題を解決するために、これまでに種々の努力がなされた。溝口らは、比誘電率4以上の有機高分子化合物およびその有機化合物に対して優れた溶解性を有する有機溶媒からなるイオン導電性固体組成物(特公昭61-23945号、同61-23947号各公報)を提案している。この種のイオン導電体は、ゲル電解質と呼ばれ、また、固体状態であるため、従来の固体電解質に混同され单に固体電解質と呼ばれる場合もある。

【0006】ゲル電解質において、優れた力学的強度はマトリックスとなる高分子化合物により維持され、また高いイオン導電性は高分子化合物に分子レベルで包含される溶液部分により達成されると考えられる。この場合、マトリックスとなる高分子化合物の材料設計が重要である。

【0007】溝口らの提案は現在広く受け入れられ、種50 々改善されている。Gozdzらにより、フッ化ビニリデン

と8~25重量%のヘキサフルオロプロピレンとの共重合体に、リチウム塩を溶解した非水系電解質溶液を含浸させた高分子ゲル電解質(USP5,296,318;1995)が提案されている。共重合体中のヘキサフルオロプロピレンの含有量を制御することにより、高いイオン導電率、および力学的強度の確保がバランスよく達成されているといふ。

【0008】また、高導電性と優れた力学的強度の両方を確保するために、Leeらにより、アクリレート末端基、またはアクリレート側鎖を有する低分子量のアルキレンオキサイドの架橋体に、高沸点で極性の高い有機溶媒とアルカリ金属塩との溶液を分散した高分子ゲル電解質(USP 4,830,939;1989)が提案されている。

#### 【0009】

【発明が解決しようとする課題】高分子ゲル電解質の使用により、電解質のイオン導電率が飛躍的に向上されるのみならず、電解質と電極間の接触抵抗も大きく低減され、近い将来本格的に実用化されることが期待される。しかしながら、まだいくつかの大きな課題が残されている。Gozdzらが提案した、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体、およびリチウム塩を溶解した非水系電解質溶液とからなる高分子ゲル電解質(USP 5,296,318;1995)は、溝口らのイオン導電性固体組成物に比べて1桁近く高いイオン導電率が実現されており、加工性、力学的強度も優れているが、高温での電解液保持性が必ずしも十分ではない。

【0010】高いイオン導電率を確保するために、高分子ゲル電解質にできるだけ多量の電解液を含浸させる必要があるが、この場合、高温での液漏れが発生する恐れがあり、高分子ゲル電解質を使用するメリットが薄れてしまう。一方、アルキレンオキサイドの架橋体は力学的に必ずしも十分とは言えず、また、架橋反応を行うに際して、電解質溶液を含むマトリックスとなる高分子前駆体に対して電子線照射や紫外線照射が行われるために副反応が起こり、実用的にはまだ種々の問題点が残されている。

【0011】本発明は上記の諸問題点を解消するためになされたものであって、その目的とするところは、高いイオン導電率、および優れた力学的強度の両方のバランスの確保が適切によく達成され、且つ高温での電解液保持性に優れる固体状態の電解質を簡単な方法で得ることのできる、高分子電解質ならびに該電解質を用いる優れた二次電池を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、電子線照射により、適当な側鎖を導入したポリフッ化ビニリデン化合物をゲル高分子電解質のマトリックス高分子に使用することによって、高いイオン導電率と優れた力学的強度の両方の確保がバランスよく達成されるのみでなく、高温で

の電解液保持性にも優れている固体状態のゲル高分子電解質を得ることに成功した。この技術を応用することにより、上記課題を有效地に解決することができる事実を見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】本発明は、電子線照射により側鎖が導入されたポリフッ化ビニリデン化合物と、それに包含されるイオン性化合物を非水系有機溶媒に溶解した電解液からなることを特徴とする固体状態の高分子電解質である。

【0014】本発明の電子線照射により導入される側鎖となる化合物は、特に限定されないが、エチレン性不飽和結合を含む化合物が使用できる。そのうち、脂肪族アクリレート、特にフッ素系脂肪族アクリレート化合物の使用が好ましい。フッ素系脂肪族アクリレートがポリフッ化ビニリデン化合物との相溶性がよく、そのため電子線照射によるグラフト化が均一に進むものと考えられる。

【0015】脂肪族アクリレート化合物の具体例としては、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート等のアルキレンアクリレート化合物、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシリエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート等のアルキレンオキサイドアクリレート化合物、またはシクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、トリシクロ{5.2.1.0<sup>2,6</sup>}デカニルアクリレート等の脂環式アクリレート化合物が挙げられる。

【0016】フッ素系脂肪族アクリレート化合物の具体例としては、トリフルオロエチルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、オクタフルオロベンチルアクリレート等が挙げられる。これらの化合物は、1種類に限らず、2種類以上側鎖として導入することもできる。

【0017】本発明の高分子電解質は、ポリフッ化ビニリデン化合物の側鎖が、フッ化ビニリデン繰り返し単位に対し、3~40%導入される固体状態の高分子電解質である。導入する側鎖の種類にもよるが、トリシクロ{5.2.1.0<sup>2,6</sup>}デカニルアクリレート等のかさ高い化合物の場合、側鎖の導入率は5~10%前後でよく、また、トリフルオロエチルアクリレート等の比較的小さい化合物の場合、側鎖の導入率は8~20%前後が好ましい。総じて一般的には3~40%の範囲内では、成膜加工性に優れ、且つ高導電性の高分子電解質が得られる。

【0018】本発明は、前記固体状態の高分子電解質において、イオン性化合物を非水系有機溶媒に溶解した電解液が30~85重量%である固体状態の高分子電解質である。電解液が30重量%以下ではイオン導電率が急速に10<sup>-5</sup> S/cm以下に低下し実用的ではない。また、電解液が85重量%以上においてはイオン導電率は10<sup>-3</sup>~10<sup>-2</sup> S/cmと高いが、力学的な強度が低下

するのみでなく、高温において電解液が滲み出る恐れがあるため、やはり実用的ではない。

【0019】本発明に用いられるイオン性化合物は特に限定されないが、一般式 $M^+ X^-$ で表され、 $M^+$ は $Li^+$ ,  $Na^+$ または $K^+$ から選ばれるもの、より具体的には、 $LiC_1O_4$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $Li(C_2F_5S_2)N$ ,  $Li(C_2F_5SO_2)_2N$ ,  $Li(C_2F_5SO_2)_3C$ または $Li(C_2F_5SO_2)_3C$ から選ばれるものである。

【0020】本発明に用いられる非水系化合物は特に限定されないが、通常、カーボネート溶媒（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等）、アミド溶媒（N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メルビロリドン等）、ラクトン溶媒（ $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等）、エーテル溶媒、ニトリル溶媒等が用いられる。

【0021】そのうち、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、および $\gamma$ -ブチロラクトンであることが特に好ましい。これらの溶媒を有効に使用するために、他の低粘度溶媒との混合溶媒もしばしば使用される。

【0022】本発明の電子線照射により側鎖が導入されるポリフッ化ビニリデン化合物は従来知られている方法で得ることができる（坂本良憲、実務のための電子線加工、新高分子文庫27、（株）高分子刊行会、p 98～101）。ポリフッ化ビニリデン化合物の粉末とアクリレート化合物とを共存させておいて、電子線照射することによって側鎖を導入することができる。また、ポリフッ化ビニリデン化合物粉末に電子線照射した後、アクリレート化合物に接触させることによって側鎖を導入することもできる。電子線の照射は、副反応を防ぐためにできるだけ真空または不活性ガス中にて行なうことが好ましい。また、電子線の照射強度は特に限定されず、側鎖の導入がスムーズに進めばよいが、ポリフッ化ビニリデン化合物の分解ができるだけ最低限に抑えられるために、電子線照射線量が5～15 Mradであることが好ましい。

【0023】本発明の固体状態の高分子電解質は種々の方法で形成することができる。ポリフッ化ビニリデン化合物は通常の低沸点有機溶媒には常温では難溶であるが、本発明のポリフッ化ビニリデン化合物は、側鎖が導入されているため、種々の低沸点有機溶媒に溶解する。そのため、マトリックスとなる本発明のポリフッ化ビニリデン化合物、イオン性化合物を溶解した電解液、および前記ポリフッ化ビニリデン化合物を溶解する低沸点有機溶媒とから、5～30°Cの室温付近において、均一な溶液を調製することが可能となる。このように調製した

溶液からキャスティングして、低沸点溶媒を除去することによって、均一で強韌な固体状態の高分子電解質薄膜を得ることができる。

【0024】また、本発明のポリフッ化ビニリデン化合物とイオン性化合物を溶解した電解液とからなる混合物を均一な溶液となるまで加熱した後、ホットプレスの方法で高分子電解質の薄膜を形成することもできる。さらに、あらかじめ、本発明のポリフッ化ビニリデン化合物の薄膜を通常知られている方法で薄膜とし、その後、イオノン性化合物を溶解した電解液を含浸させてから高分子電解質の薄膜を形成することもできる。

【0025】本発明は、正極、電解質、および負極から構成される二次電池において、電解質が、前記本発明の固体状態の高分子電解質であることを特徴とする二次電池である。さらに、本発明は、正極活物質が金属酸化物である $LiMn_2O_4$ ,  $LiCoO_2$ または $LiNiO_2$ からなり、且つ負極活物質がリチウム金属、またはリチウムイオンを吸蔵できる材料からなるリチウム、またはリチウムイオン二次電池である。

【0026】このような構成の本発明のリチウム、またはリチウムイオン二次電池は、固体状態で且つ高導電性のイオン導電性高分子を電解質に使用しているため、小型・大容量で、且つ高安全性のエネルギー源を提供することができるものである。

【0027】本発明の正極活物質は特に限定されず、上記金属酸化物のほかに、ポリピロール誘導体、ポリアニリン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体等の導電性高分子、または、一般式 $(R(S)m)_n$ で表されるジスルフィド化合物（Rは脂肪族基、芳香族基、Sは硫黄、mは1以上の正数、nは2以上の正数である）、例えば、ジチオグリコール、2,5-ジメルカブト-1,3,4-チアジアゾール、S-トリアジン-2,4,6-トリチオール、7-メチル-2,6,8-トリメルカブトプリン等も使用することができる。

【0028】また、本発明の負極活物質も特に限定されず従来知られているものが使用することができる。例えば、リチウムイオンを吸蔵できる材料としては、天然黒鉛、石炭・石油ピッチを高温で熱処理して得られる黒鉛化炭素のような結晶質カーボン、または、石油ピッチコーカス、石炭ピッチコーカス、アセナフチレンピッヂコーカスを熱処理して得られる非晶質カーボンを例示することができる。

【0029】本発明の正極層は、正極活物質を適当な粘着剤と混合して形成することができる。正極活物質層の電子伝導性を確保するために、アセチレンブラック等の適当なカーボン質微粒子のような導電補助剤を添加してもよい。また、ポリアニリン誘導体、ポリピロール誘導体、ポリチオフェン誘導体等の導電性ポリマーを添加してもよい。

【0030】さらに、正極活物質層のイオン導電性を確

保するために、従来のイオン導電性高分子電解質、好ましくは前記本発明の固体状態のイオン導電性高分子電解質を複合してもよい。

【0031】本発明における正極は、例えば、正極活物質、本発明のポリフッ化ビニリデン化合物、イオン性化合物を溶解した電解液、および導電補助剤を適當な溶媒に十分に分散し、正極集電体上にコーティングした後、溶媒を蒸発させて形成することができる。正極集電体には、従来知られているステンレス、銅、ニッケル、アルミニウム等の薄膜、網状物、またはその他の形状のシートを使用することができる。

【0032】本発明の負極活物質層、および負極は、前記正極活物質層、および正極と同様な方法で形成することができる。

【0033】本発明の二次電池は通常の方法で構成される。固体状態の電解質薄膜をあらかじめ形成した後、正負極間に配置して二次電池を構成することができる。また、都合により正極活物質層、もしくは負極活物質層のうえに所定厚みの本発明の固体電解質をコーティングした後、これを挟むように正負極を配置して構成することもできる。

【0034】本発明のリチウム二次電池の形態としては特に限定されるものではなく、円筒型、コイン型、ガム型、扁平型二次電池への実装が可能である。

### 【0035】

【作用】本発明は、電子線照射により側鎖が導入されたポリフッ化ビニリデン化合物と、それに包含されるイオン性化合物を非水系有機溶媒に溶解した電解液からなることを特徴とする高分子電解質である。

【0036】電子線照射によりポリフッ化ビニリデン化合物に、分子設計した種々の側鎖の導入が容易にできることは本発明の最も重要な特徴である。このようにして得られるポリフッ化ビニリデン化合物を用いた固体状態の電解質は、実用レベルの優れた力学的強度、および実用レベルの $1.0 \text{ mS/cm}$ 以上の高いイオン導電率が実現されていることに加え、低沸点有機溶媒で取り扱うことが可能で、加工性にも優れており、今後二次電池の電解質としての本格的適用が大いに期待できるものである。

【0037】また、ポリフッ化ビニリデン化合物の側鎖が、フッ化ビニリデンの繰り返し単位に対し3~40%導入されること、イオン性化合物を非水系有機溶媒に溶解した電解液が30~85重量%の範囲に制御されることにより、高いイオン導電率を維持しながら、100°C付近の高温までの力学的な強度および電解液保持性も確保することが可能となった。

【0038】本発明の固体状態の電解質を用いた二次電池は、電解質のイオン導電率が高いため、従来の電解液を用いた二次電池と同じレベルの高出力の二次電池が実現できる。また、液漏れの心配が全くないため、安

全性が高く、また超薄型化も可能である。

【0039】以上より、本発明の固体状態の高分子電解質は、イオン導電率が高く、力学的強度に優れており、且つ取り扱いが容易で加工性にも優れているため、小型・大容量、高出力で、且つ高安全性の固体型二次電池、特にリチウム、またはリチウムイオン固体型二次電池の実現に大きく貢献するものである。

### 【0040】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明の実施例1~3は、電子線照射により側鎖が導入されるポリフッ化ビニリデン化合物、および側鎖が導入される方法を示すものである。また実施例4~8および比較例1~4は、本発明の固体状態の電解質および本発明に適合しない電解質を例示するものであり、実施例9~11および比較例5は、本発明の二次電池および従来の溶液を使用した二次電池を例示するものである。

【0041】ポリフッ化ビニリデン化合物の側鎖を導入するための電子線照射は、岩崎電気製TYP E:C B 2 50/15/180 L E B装置を用いた。加速電圧は160 keVであった。電子線照射は室温、窒素雰囲気中において行った。

【0042】固体状態電解質の薄膜の調製、およびそのイオン導電率の測定はいずれもアルゴンガス雰囲気のグローブボックス内で行った。イオン導電率の測定は以下のように行った。

【0043】まず、所定厚みの固体状態の電解質薄膜を形成してから所定大きさに切り出した。この電解質薄膜を、あらかじめ表面を清浄にした二枚の白金ブロッキング電極で挟んで、白金電極から引き出しリードをエレクトロケミカルワークステーション(CH Instruments, Model-1604)に接続して室温において測定を行なった。測定期間は0.1 Hz~100 kHz、印加電圧は0.1 Vであった。

【0044】充放電試験は、まず充電方向から0.2 Cの電流で、電池電圧が4.5 Vになるまで充電し、30 min休止時間の後、同電流密度で電池電圧が2.0 Vになるまで放電した。以下、充放電の繰り返しを行い、電池特性を評価した。電池の繰り返し充放電特性測定には、北斗電工(株)製HJ-201を用いた。

### 【0045】

【実施例】以下、本発明の詳細を実施例により説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

【0046】【実施例1】平均分子量が約 $35 \times 10^3$ のポリフッ化ビニリデン化合物をエタノール中で24 h抽出した後、減圧下で乾燥した。このように精製したポリフッ化ビニリデン化合物10.0 gを室温で電子線5 Mrad照射し活性点を形成した後、15、30、50、または70°Cに保持している20 gのテトラヒドロフルフルアクリレートに接触させた。

【0047】このように得られたポリフッ化ビニリデン化合物とテトラヒドロフルフリルアクリレートの混合物を所定時間放置した後、水とエタノール（体積比が1:1）の混合溶液で24hrs抽出してから減圧下で乾燥した。側鎖を導入する前後のポリフッ化ビニリデン化合物の重量比から側鎖の導入率を算出した。

【0048】15°Cにおいて側鎖の導入率と重合時間との関係を図1に示す。15°Cでは約60min後、重合がほぼ終了していることがわかる。60min重合後の側鎖導入率と重合温度の関係を図2に示す。図1および図2から、重合時間および重合温度を制御することにより、ポリフッ化ビニリデン化合物への側鎖の導入率の制御が可能であることがわかる。

【0049】[実施例2] 実施例1において、テトラヒドロフルフリルアクリレートの代わりにヘキサフルオロプロピルメタクリレートを用いた。電子線の照射量を5、7、および10Mradとした。重合温度は30°C、重合時間は60minとした。そのほかは実施例1と同様な方法で行った。種々の電子線照射線量に対して、側鎖の導入率の変化を図3に示す。図3からみて、電子線照射線量を制御することにより、ポリフッ化ビニリデンへの側鎖の導入率を容易に制御することが可能であることがわかる。

【0050】[実施例3] 実施例1において、ポリフッ化ビニリデン化合物の繰り返し単位とテトラヒドロフルフリルアクリレートの比率が約10:1となるように、ポリフッ化ビニリデン化合物とテトラヒドロフルフリルアクリレートを混合させた。混合が均一になるために、前記混合物のジメチルホルムアミドの1.3.7重量%の溶液を調製し、室温において24hrs攪拌しながら、均一な溶液とした。その後、減圧下で十分乾燥してポリフッ化ビニリデン化合物とテトラヒドロフルフリルアクリレートの均一な混合物を得た。この混合物を5Mradの電子線を照射した後、重合温度は30°C、重合時間は60minとした。そのほかは実施例1と同様な方法で行った。側鎖の導入率は6.7%であった。

【0051】[実施例4] 実施例1において、重合温度が15°C、重合時間が60minの重合条件で得られた、側鎖導入率が約7%のポリフッ化ビニリデン化合物を用いた。通常、ポリフッ化ビニリデン化合物は室温において、低沸点有機溶媒には難溶であるが、本発明のポリフッ化ビニリデン化合物は、側鎖が導入されているため、ケトン類、ハロゲン類等の汎用有機溶媒に可溶である。例えば、溶解性試験では、本実施例のポリフッ化ビニリデン化合物がテトラヒドロフランへの溶解度は17.5gであった。該ポリフッ化ビニリデン化合物、LiPF<sub>6</sub>、プロピレンカーボネート、およびテトラヒドロフランを5:1.5:10:50の重量比で混合し、マグネットスターラーで攪拌しながら約12hrsかけて溶

解させた。

【0052】このように得られた溶液を、表面をあらかじめ清浄にしたステンレス板の上にキャスティングした後、アルゴンガス雰囲気中においてさらに30min放置して、テトラヒドロフランを蒸発させることによって厚みが97μmで、自立性のある強靭な高分子電解質薄膜を得た。この高分子電解質薄膜を所定形状に切り出し、イオン導電率測定、および二次電池の組立に使用した。

10 【0053】[実施例5] 実施例4において、リチウム塩のLiPF<sub>6</sub>の代わりに、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Nを用いた。ポリフッ化ビニリデン化合物、Li(CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、プロピレンカーボネート、およびテトラヒドロフランの重量比は、5:2.2:10:50であった。そのほかは、実施例4と同様な方法で高分子電解質の薄膜を作製した。得られた高分子電解質薄膜の厚みは86μmであった。

20 【0054】[実施例6] 実施例4において、非水系有機溶媒のプロピレンカーボネートの代わりに、γ-ブチロラクトンを用いた。そのほかは、実施例4と同様な方法で高分子電解質の薄膜を作製した。得られた高分子電解質薄膜の厚みは101μmであった。

【0055】[実施例7] 実施例4において、ポリフッ化ビニリデン化合物、LiPF<sub>6</sub>、プロピレンカーボネート、およびテトラヒドロフランの重量比を10:1.5:10:80とした。そのほかは、実施例4と同様な方法で高分子電解質の薄膜を作製した。得られた高分子電解質薄膜の厚みは91μmであった。

30 【0056】[比較例1] 実施例1において、15°Cで20min重合して得られた、側鎖導入率が1.5%のポリフッ化ビニリデン化合物を用いた。溶解性試験では、本比較例のポリフッ化ビニリデン化合物が汎用有機溶剤への溶解度が小さいものであった。例えば、テトラヒドロフランへの溶解度は2.4gであった。そのため、低沸点溶媒による製膜が困難であった。

【0057】[比較例2] 実施例1において、50°Cで60min重合して得られた、側鎖導入率が51%のポリフッ化ビニリデン化合物を用いた。そのほかは、実施例4と同様な方法で高分子電解質の薄膜を作製した。得られた高分子電解質薄膜の厚みは87μmであった。

40 【0058】[比較例3] 実施例4において、ポリフッ化ビニリデン化合物、LiPF<sub>6</sub>、プロピレンカーボネート、およびテトラヒドロフランの重量比を20:0.7:5:150とした。そのほかは、実施例4と同様な方法で高分子電解質の薄膜を作製した。得られた高分子電解質薄膜の厚みは126μmであった。

【0059】[比較例4] 実施例4において、ポリフッ化ビニリデン化合物、LiPF<sub>6</sub>、プロピレンカーボネート、およびテトラヒドロフランの重量比を10:10:90:80とした。そのほかは、実施例4と同様な方法で

## 11

高分子電解質の薄膜を作製してみた。しかしながら、テトラヒドロフランを蒸発させた後で室温においても、自立性のあるフィルムは得られたが、プロピレンカーボネートの量が多いため、微量の溶液が表面に見られた。

【0060】[実施例8] 実施例2において、電子線照射量が7Mradで得られた、側鎖導入率が約7.6%のポリフッ化ビニリデン化合物を用いた。溶解性試験では、本実施例のポリフッ化ビニリデン化合物がテトラヒドロフランへの溶解度は、21.1gであった。該ポリフッ化ビニリデン化合物、LiPF<sub>6</sub>、プロピレンカーボネート、およびテトラヒドロフランを5:1.5:10:5\*

(表1) 本発明の固体状態の高分子電解質のイオン導電率

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例2	比較例3
イオン導電率(mS/cm)	1.3	1.5	1.1	0.33	1.5	7.1x10 <sup>-2</sup>	2.2x10 <sup>-3</sup>

【実施例9】図4は、正極活物質に金属酸化物、電解質に高分子電解質、負極にリチウムイオン吸蔵炭素質材料を用いた薄型ポリマーリチウムイオン二次電池に、本発明の高分子電解質を適用した実施例の二次電池を示す概略図である。

【0063】本実施例の電池は、正極集電体の一方の面上に形成された正極活物質層と負極集電体の一方の面上に形成された負極活物質層とが、高分子電解質層を介して積層された構造を有している。このポリマーリチウムイオン二次電池は次のように製造した。

【0064】実施例1のポリフッ化ビニリデン化合物、LiPF<sub>6</sub>、プロピレンカーボネート、およびテトラヒドロフランを、10:1.5:10:100の混合比で均一な溶液を作製した。そして、この混合溶液に、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とアセチレンブラックとの混練物（重量比が92:8）を加えてから、これを攪拌して混合物を作った。なお、ここではLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とアセチレンブラックとの混練物とポリフッ化ビニリデン化合物を含む溶液との割合は、混練物とポリフッ化ビニリデン化合物との重量比が90:10になる割合とした。

【0065】次に、この混合物からテトラヒドロフランのみを揮発除去してから、これをロールプレスによりシート状に成形し、適当な大きさに切断して約25mA hの容量を持つ、厚み120μmの正極活物質層を作った。次に厚み20μmのステンレス箔からなる正極集電体の一方の面の中央部分にこれを貼り付けた。なお、このようにして作成した正極活物質層は粘着性を有しているので、接着剤を用いなくても正極集電体に貼り付けることができた。

【0066】一方、前記正極活物質層を形成する際に使用したポリフッ化ビニリデン化合物を含む電解質溶液に、重量比20:1の粉末石油コークスとアセチレンブ

\*0の重量比で混合し、マグネティクスターで攪拌しながら約20hrsかけて溶解させた。そのほかは、実施例4と同様な方法で、高分子電解質の薄膜を作製した。得られた高分子電解質薄膜の厚みは71μmであった。

【0061】実施例4～8および比較例2～3の高分子電解質薄膜のイオン導電率をまとめて表1に示す。表1から、本発明で得られた高分子電解質薄膜は実用レベルの十分高いイオン導電率を示すことがわかる。

## 12

## 【0062】

※ラックとの混練物を混合してから、これを攪拌して混合物を作った。なお、ここでは粉末石油コークスとアセチレンブラックとの混練物と、ポリフッ化ビニリデン化合物との割合は、混練物とポリフッ化ビニリデン化合物との重量比が95:5になる割合とした。

【0067】次にこの混合物からテトラヒドロフランのみを揮発除去してから、これをロールプレスによりシート状に成形し、正極活物質層と同じ大きさに切断して約25mA hの容量を持つ、厚み150μmの負極活物質層を作った。次に、正極と同じような方法で、負極活物質層を負極集電体のステンレス箔に貼り付けた。

【0068】次に正極集電体の外周部の上に加熱圧着タイプのホットメルトを載せてから、本発明実施例4の高分子電解質層を挟むように負極活物質層を形成した負極集電体を合わせた。そして、加熱により、ホットメルトを集電体の外周部に完全に接続してポリマーリチウムイオン二次電池を完成した。このように作製した二次電池の放電特性を図5に、充放電特性を図6に示す。

【0069】[実施例10] 実施例9において、正極活物質のLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の代りに、LiCoO<sub>2</sub>を用いた。そのほかは、実施例9と同様な方法でポリマーリチウムイオン二次電池を組み立てた。このように作製した二次電池の放電特性を図7に、また充放電特性を図8に示す。

【0070】[実施例11] 実施例9において、固体状態の電解質薄膜は実施例8の高分子電解質薄膜を用いた。そのほかは、実施例9と同様な方法でポリマーリチウムイオン二次電池を組み立てた。このように作製した二次電池の充放電特性を評価した結果、実施例9とはほぼ同様な良好な特性が得られた。

【0071】[比較例5] 図9は、通常の電解質溶液とセパレータを用いたコイン型リチウムイオン二次電池を示す概略模式図である。正極活物質層、および負極活

13

質層は実施例9と同様なものを用いた。このコイン型リチウムイオン二次電池は次のように製造した。まず、正極活物質膜を正極缶内にスポット溶接された厚み $20\mu m$ のステンレス網からなる正極集電体上に載置した。そして正極缶の外周端部のポリプロピレン製の環状ガスケットを載置した。次に正極と同じ径の円板状に切断した負極活物質膜を負極缶内にスポット溶接されたステンレス網からなる負極集電体上に載置して圧着して装着した。

【0072】次に正極活物質層上に、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、およびLiPF<sub>6</sub>の重量比が10:10:3となるように調製された電解質溶液0.05m<sup>l</sup>を滴下した。その上に、正極活物質層の表面を完全に覆うようにプロピレンの不織布からなるセパレータを静かに被覆して上にさらに電解質溶液0.05m<sup>l</sup>を滴下してから、セパレータを含む電解質層を挟むように、負極缶を電解質層上に載置した。そして環状ガスケットを介して正極缶と負極缶とを重ね、両缶の外周部をかしめて、コイン型リチウムイオン二次電池を完成了。このように作製した二次電池の放電特性を図5に、また充放電特性を図6に、実施例4の本発明の二次電池と比較して示す。

【0073】実施例9～11および比較例5の結果から、本発明による二次電池は、固体状態の電解質を使用しているのにも関わらず、従来の溶液を使用した二次電池と同等の電池性能が得られていることがわかる。

【0074】

【発明の効果】本発明は、電子線照射により側鎖が導入されたポリフッ化ビニリデン化合物と、それに包含されるイオン性化合物を非水系有機溶媒に溶解した電解液からなる固体状態の高分子電解質である。本発明によれば、側鎖の種類、導入率は容易に制御することができる

14

ため、イオン導電率、および力学的強度のいずれも優れた高分子電解質の薄膜が得られる。また、異なる機能を有する2種類以上の側鎖を導入することも可能であり、要求性能に応じた分子設計が容易である。

【0075】また、本発明は、前記高分子電解質を用いた二次電池、特にリチウム、またはリチウムイオン二次電池である。本発明の高分子電解質は、高い導電率を有するため、従来の電解質溶液を使用した二次電池とほぼ同様な優れた特性を有する二次電池が得られる。

【0076】本発明の高分子電解質は固体状態であるため、安全性が高く、また、液漏れの心配が全くなく、外装が簡単にできるため、超薄型化、小型大容量化が可能となる等の顕著な効果が奏される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1のポリフッ化ビニリデン化合物への側鎖導入率と重合時間との関係を示すグラフ図。

【図2】実施例1のポリフッ化ビニリデン化合物の側鎖導入率と重合温度との関係を示すグラフ図。

【図3】実施例2のポリフッ化ビニリデン化合物の側鎖導入率と電子線照射量との関係を示すグラフ図。

【図4】本発明の実施例9の薄型ポリマーリチウムイオン二次電池を示す模式図。

【図5】実施例9、および比較例5のリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフ図。

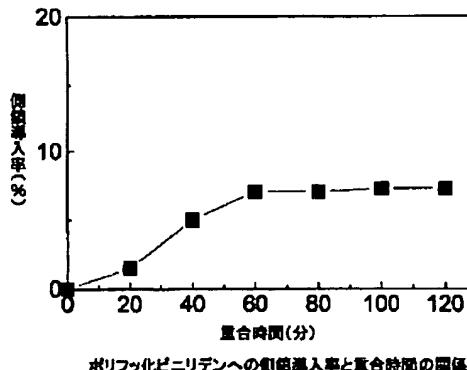
【図6】実施例9、および比較例5のリチウムイオン二次電池の充放電繰り返し特性を示すグラフ図。

【図7】実施例10のリチウムイオン二次電池の放電特性を示すグラフ図。

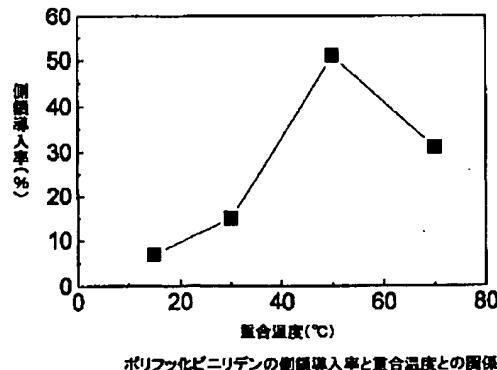
【図8】実施例10のリチウムイオン二次電池の充放電繰り返し特性を示すグラフ図。

【図9】比較例5のコイン型リチウムイオン二次電池を示す模式図。

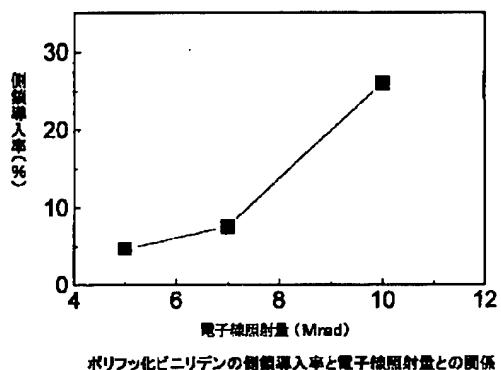
【図1】



【図2】

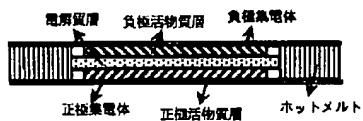


【図3】

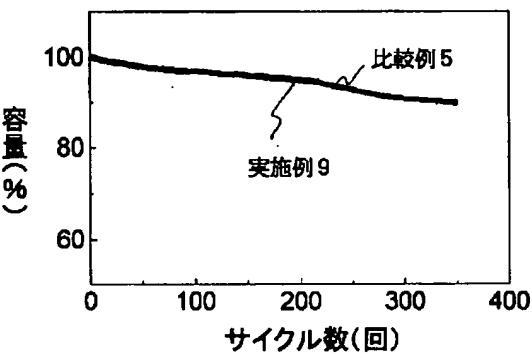


ポリフッ化ビニリデンの導入率と電子線照射量との関係

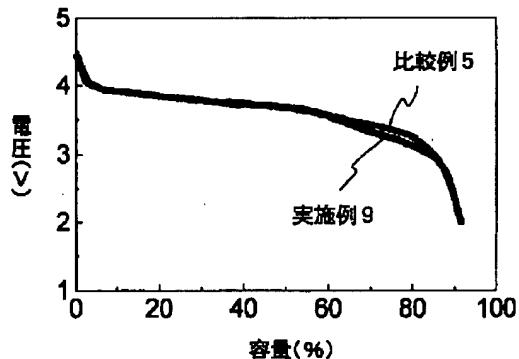
【図4】



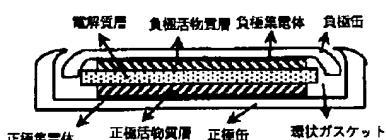
【図6】



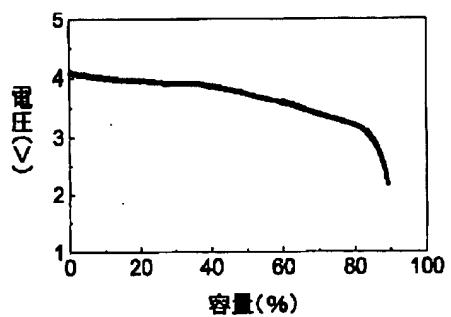
【図5】



【図9】



【図7】



【図8】

